

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 02 187 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 02 187.9  
㉑ Anmeldetag: 26. 1. 94  
㉒ Offenlegungstag: 27. 7. 95

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 04 H 1/46**  
D 04 H 1/58  
D 04 H 1/48  
D 04 H 3/10  
D 04 H 3/12  
D 06 N 5/00  
D 04 H 3/08  
D 06 M 15/21  
D 06 M 15/423  
D 06 M 11/79  
D 06 N 3/06  
// D01F 6/62, D06M  
15/263, 15/285, 15/31,  
15/227, 15/233, A01F  
25/13, B09B 1/00

**DE 44 02 187 A 1**

㉔ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:  
Neubach, Werner, Dipl.-Ing., 67067 Ludwigshafen,  
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Trägervliese aus synthetischen Fasern und deren Herstellung

㉗ Die Erfindung betrifft Vliese und daraus hergestellte Abdeckungsmaterialien, die besonders reißfest und dimensionsstabil sind, und Verfahren zu deren Herstellung.

**DE 44 02 187 A 1**

Die Erfindung betrifft Vliese und daraus hergestellte Abdeckungsmaterialien, die besonders reißfest und dimensionsstabil sind, und Verfahren zu deren Herstellung.

Aus Polymeren hergestellte Spinnvliese und aus synthetischen Fasern oder Mineralfasern hergestellte Faservliese sind an sich bekannt. Die aus den Fasern hergestellten Vliese werden zuerst einer mechanischen Behandlung zur Verfilzung bzw. mechanischen Vorverfestigung der Fasern unterzogen. Die Vorverfestigung erfolgt über einen Vernadelungsprozeß, eine Kalandrierbehandlung oder bei aus verschiedenen synthetischen Fasern hergestellten Vliesen über eine Wärmebehandlung zum Anschmelzen der Fasern. Anschließend werden diese so behandelten Vliese mit vernetzbaren Polymerisaten getränkt, um nach Trocknung zur Vernetzung der Polymerisate den Vliesen die gewünschte Festigkeit zu geben. Vliese, die in einem zusätzlichen Verfahrensschritt beschichtet werden, bezeichnet man auch als Trägervliese. Sie finden in vielen technischen Bereichen Verwendung.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 29 16 316 ist bekannt, Vliese mit einer Bindemittelmischung aus Latex und Kieselsäuresol herzustellen. Dadurch wird die Migration des Latexmaterials beim Trocknen vermindert, und die erhaltenen Vliese weisen gute Eigenschaften auf. Die Bindemittelmischung wird bevorzugt bei der Herstellung von Papier, non-woven-Material und Latexfarbe eingesetzt.

Die deutsche Offenlegungsschrift 30 01 075 beschreibt den Zusatz von Kieselsäuresol als Füllmaterial zu einem Latex, ohne daß es dadurch zu einer erhöhten Kreidung auf der Oberfläche des mit dieser Mischung hergestellten Nadelvliessteppichs kommt.

In DE-A 40 31 240 werden Glasfasern zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit und Lagerfähigkeit mit wäßrigen Lösungen auf Kieselbasis vor der Vliesherstellung beschichtet.

Die bisher hergestellten Vliese aus Polymeren, aus synthetischen oder Mineralfasern, die mit Polymeren oder Harzen verfestigt sind, werden großtechnisch eingesetzt, insbesondere als Trägermaterialien für Abdeckungen. Die Anforderungen bezüglich Festigkeit und Dimensionsstabilität bei Belastung und Temperatureinwirkung an die Vliese sind hoch, so daß besonders darauf geachtet wurde, daß der Faseraufbau des Vlieses, die Vorverfestigung und die chemische Endverfestigung optimal und aufeinander abgestimmt sind. Trotz dieser Maßnahmen ist jedoch die Dimensionsstabilität bei Belastung und Temperatureinwirkung noch ungenügend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Vliese zur Verfügung zu stellen, die auch unter extremer Belastung und Temperatureinwirkung ausreichend dimensionsstabil sind, so daß sie im Bereich der Abdeckungsmaterialien wie z. B. Dachbahnen, Dichtungsmaterialien eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäßen dimensionsstabilen Vliese gelöst werden, wobei die übrigen Eigenschaften der Vliese, wie z. B. Reißfestigkeit und -dehnung nicht negativ beeinflusst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Vliese aus synthetischen Fasern sowie vernetztem Polymerisat und  $\text{SiO}_2$  im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 oder Melaminharz und  $\text{SiO}_2$  im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ver-

fahren zur Herstellung von Vliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinnvliesen oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharze zu einem Vlies mit anschließender Trocknung, wobei die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymerisate oder Melaminharze Kieselsäuresol in einer Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu  $\text{SiO}_2$  3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu  $\text{SiO}_2$  10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Trägervliese aus den erfindungsgemäßen Vliesen mit einer Beschichtung aus Bitumen oder PVC-Plastisol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trägervliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinn- oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharzen und anschließende Trocknung, wobei die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymerisate oder Melaminharze Kieselsäuresol in einer solchen Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu  $\text{SiO}_2$  3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu  $\text{SiO}_2$  10 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und nach der Verarbeitung das Vlies mit Bitumen oder PVC-Plastisol bei Temperaturen von 160 bis 230°C beschichtet wird.

Die erfindungsgemäßen Trägervliese werden bevorzugt als Abdeckungsmaterialien, wie z. B. Dachbahnen und Dichtungsmaterialien für Dämme und Deponien verwendet. Durch die hohe Dimensionsstabilität können diese Materialien unter extremen Wetterbedingungen, wie insbesondere großen Temperaturschwankungen, eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als synthetische Fasern, Polyesterfasern, besonders bevorzugt Polyesterfasern auf Basis p-Terephthalsäure und Ethylenglykol eingesetzt.

Wäßrige Dispersionen vernetzbarer Polymerisate auf Basis von Styrolbutadien oder Acrylat und verschiedenen Vernetzungskomponenten oder wäßrige Lösungen von modifizierten Melaminharzen sind bevorzugt. Die als Binder eingesetzten vernetzbaren Polymerisate müssen duroplastische Eigenschaften haben. Das duroplastische Verhalten des Binders wird durch Auswahl geeigneter Monomeren oder durch Einbau von Vernetzungskomponenten in den Polymerisaten erreicht. Besonders bevorzugt sind daher Co- und Terpolymerisate aus Acrylsäureestern, Acrylamiden und Acrylnitril sowie Styrol und Butadien. Zur Erzielung der Wasserlöslichkeit sind die Melaminharze üblicherweise durch einkondensierte Amidosulfonsäure, Caprolactam oder Diethylenglykol modifiziert.

Um eine vollständige Vernetzung der Polymere unter üblichen Trocknungsbedingungen zu erreichen, werden den Polymerdispersionen bevorzugt Säuren oder latente Säurespender und den Melaminharzlösungen bevorzugt katalytisch wirksame pH-neutrale Salze oder latente Säurespender zugesetzt.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von oder teilweisen Ersatz der Polymerisate/Melaminharze durch Kieselsäuresol wird die Dimensionsstabilität des Vlieses

bzw. des Abdeckungsmaterials sowohl bei Belastung als auch bei gleichzeitiger, erhöhter Temperatureinwirkung deutlich verbessert, wobei die übrigen Eigenschaften gleich bleiben bzw. teilweise auch verbessert werden.

Bei den hohen Mengen an zugesetztem  $\text{SiO}_2$  war es überraschend, daß die Vernetzung der Polymerisate nicht beeinträchtigt wird. Auch führt der  $\text{SiO}_2$ -Zusatz nicht wie erwartet zu einer Versprödung oder Verhärtung der Vliese im Vergleich zu Vliesen ohne  $\text{SiO}_2$ -Zusatz. Die Zugfestigkeiten und Lösungsmittelbeständigkeiten entsprechen denen ohne  $\text{SiO}_2$ -Zusatz.

Für die Herstellung der Abdeckungsmaterialien werden bevorzugt 0,5 bis 3,5 kg/m<sup>2</sup> an Beschichtungsmaterial aufgetragen.

Die bevorzugt eingesetzten Kieselsäuresole sind kolloide Lösungen von amorphem Siliziumdioxid in Wasser, die auch als Siliziumdioxidsole oder Kieselsole bezeichnet werden. Das Siliziumdioxid liegt dabei in Form von überwiegend kugelförmigen und an der Oberfläche hydroxylierten Partikeln vor. Der Partikeldurchmesser der Kolloidteilchen beträgt 1–100 nm, wobei die zur Teilchengröße korrelierende spezifische BET-Oberfläche (bestimmt nach der Methode von G.N.Sears, Analytical Chemistry Vol. 28, N. 12, 1981–1983, Dezember 1956), 50–1000 m<sup>2</sup>/g beträgt.

Die alkalisch stabilisierten Kieselsäuresole besitzen einen schwach alkalischen pH-Wert und enthalten als Alkalisierungsmittel geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  oder Ammoniak bzw. Alkali- oder Ammoniumaluminate. Kieselsäuresole können aber auch als semistabile kolloide Lösungen schwach sauer sein. Ferner ist es möglich, durch Beschichtung mit  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  kationisch eingestellte Kieselsäuresole einzusetzen.

Die Konzentrationen der Kieselsäuresole liegen bevorzugt bei 5 bis 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , insbesondere bei 15 bis 50 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ .

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

200 Teile einer 50%igen Polymerdispersion auf Basis Butylacrylat und Acrylnitril mit einer Vernetzungskomponente und 330 Teile Levasil® 300/30% (anionisches Kieselöl, 300 m<sup>2</sup>/g spezifische BET-Oberfläche, 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) werden gemischt (Gewichtsverhältnis Polymer:  $\text{SiO}_2$  von 1 : 1). Die Mischung wird mit Wasser auf einen Gesamtfeststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% verdünnt. Mit Oxalsäure wird auf pH 3 bis 4 angesäuert.

Ein Polyester-Spinnvlies auf Basis p-Terephthalsäure und Ethylenglykol von ca. 150 g/m<sup>2</sup> wird durch einen Vernadelungsprozeß vorverfestigt.

Anschließend wird dieses Vlies in die o.g. Mischung getaucht und danach auf eine Feuchtaufnahme von 150 g/m<sup>2</sup> (20% Feststoff bezogen auf trockenes Vlies) abgequetscht. Es wird bei 150 bis 160°C getrocknet.

Levasil®-Kieselsäuresol, Produkt der Bayer AG, Leverkusen

#### Beispiel 2

200 Teile eines Butadien/Styrol-Latex mit einem Butadien/Styrol-Verhältnis von 1 : 1,05 und mit einer Vernetzungskomponente auf Basis eines Methylolacrylamids werden mit 178 Teilen Levasil® 100 / 45% (anionisches Kieselöl, 100 m<sup>2</sup>/g spez. Oberfläche, 45 Gew.-%

$\text{SiO}_2$ ) vermischt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20% verdünnt. 1,5 g Ammoniumsulfat werden in Wasser gelöst und der Mischung zugesetzt. Unter Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz (Natriumdecylbenzolsulfonat) wird die Mischung verschäumt. Der Schaum wird auf ein Spinnvlies, hergestellt aus Polyesterendlosfäden, von ca. 170 g/m<sup>2</sup>, das vorher durch Kalandern vorverfestigt wurde, so aufgetragen, daß nach Abdrucken und Absaugen ein Naßauftrag von ca. 170 g/m<sup>2</sup> auf dem Vlies verbleibt. Es wird bei 150 bis 180°C getrocknet.

#### Beispiel 3

200 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung eines modifizierten Melaminharzes werden mit 100 Teilen Levasil® 300/30% (anionisches Kieselöl, 300 m<sup>2</sup>/g spez. Oberfläche, 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) vermischt und mit Wasser auf 20% Feststoffgehalt verdünnt. Danach werden 4 g einer 20%igen Magnesiumsulfatlösung zugesetzt. Ein aus Polyester-Stapelfasern durch Kardieren, Legen und Nadeln hergestelltes Vlies von ca. 260 g/m<sup>2</sup> wird mit der o.g. Mischung getränkt und auf eine Naßaufnahme von ca. 260 g/m<sup>2</sup> abgequetscht. Es wird bei 180 bis 200°C getrocknet.

Die Vliese aus den Beispielen 1 bis 3 werden mit Vliesen ohne  $\text{SiO}_2$ -Zusatz verglichen. Die Vliese der Beispiele 1 und 2 haben etwa gleiche Festigkeitswerte (bei Raumtemperatur gemessen) wie die ohne  $\text{SiO}_2$ -Zusatz. Die Dehnwerte bei 180°C der erfindungsgemäßen Vliese 1 und 2 liegen etwa 20% über den Werten der Vliese nach dem Stand der Technik.

Der Festigkeitswert des Vlieses aus Beispiel 3 lag 10% höher als der des entsprechenden Vlieses ohne  $\text{SiO}_2$ . Die Dehnungswerte waren etwa gleich.

Die mit den erfindungsgemäßen Vliesen hergestellten Bitumendachabdeckungen haben ein besseres Dehnungsverhalten und eine größere Dimensionsstabilität bei Temperatureinwirkung als die ohne  $\text{SiO}_2$  hergestellten und mit Bitumen beschichteten Vliese.

#### Patentansprüche

1. Vliese aus synthetischen Fasern sowie vernetztem Polymerisat und  $\text{SiO}_2$  im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 oder Melaminharze und  $\text{SiO}_2$  im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1.
2. Verfahren zur Herstellung von Vliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinnvliesen oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharze zu einem Vlies mit anschließender Trocknung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles des Polymerisates oder Melaminharzes Kieselsäuresol in einer Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu  $\text{SiO}_2$  3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu  $\text{SiO}_2$  10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
3. Trägervliese aus Vliesen gemäß Anspruch 1 mit einer Beschichtung aus Bitumen oder PVC-Plastisol.
4. Verfahren zur Herstellung von Trägervliesen

durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinn- oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von vernetzbaren Polymerisaten oder Melaminharzen und anschließende Trocknung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymerisate oder Melaminharze Kiesel-säuresol in einer solchen Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu  $\text{SiO}_2$  3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu  $\text{SiO}_2$  10 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und nach der Verarbeitung das Vlies mit Bitumen oder PVC-Plastisol bei Temperaturen von 160 bis 230°C beschichtet wird.

5. Verwendung der Trägervliese gemäß Anspruch 3 als Abdeckungsmaterialien.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65